# 2U3UUSUUP 2UUГUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №1, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.124/128

## ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СИММЕТРИИ РЕАКТОРА НА ТИПЫ ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ СТРУКТУР В ОБЪЕМЕ ПРИ ОСЦИЛЛЯЦИИ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

#### Г. Н. САРГСЯН

Институт химической физики имени А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 XI 2005

Рассмотрено влияние пространственной симметрии реакционного сосуда на развитие осцилляционного цепного процесса окисления органических соединений. Исследуются случаи, когда осцилляции вызываются взаимодействием поверхностных и объемных процессов, приводящих к установлению осцилляционного граничного слоя.

Математическое рассмотрение основывается на модели низкотемпературного окисления ацетальдегида в изотермических условиях, когда стенка реакционного сосуда способствует обрыву цепей в объеме путем генерации возбужденных молекул – ингибиторов реакции.

Показано, что осцилляции, локализованные у стенок реакционного сосуда, способствуют формированию в объеме стоячих волн. В случае сферического реактора волновая структура осцилляций имеет более однородное распределение по всему объему в отличие от цилиндрического реактора, где незначительные изменения концентрации радикалов вблизи стенки приводят к мощным пульсациям в объеме.

Рис. 3, библ. ссылок 17.

Известно, что при разработке новых технологий в промышленности важную роль играют расчеты реакционных камер (геометрическая симметрия, способ организации реакционной зоны, подвода и отвода исходных веществ и продуктов реакции, размеры, состояние поверхности и т. д.) [1]. Эти характеристики приобретают особую важность в случае организации химического производства на основе цепных газофазных реакций, таких, как окисление углеводородов или других газов, с интенсивным тепловыделением и стадиями, приводящими к самопроизвольному скачкообразному росту скорости реакции.

Процессы, имеющие характер самоускорения (такие, как химические газофазные реакции с цепным или цепным разветвленным характером), химические лазеры или биологические процессы самоорганизации имеют много общего. А именно, в этих системах часто присутствуют положительные и отрицательные обратные связи, являющиеся следствиями закономерностей выделения тепла и теплоотвода из системы, разветвления цепей и квадратичного обрыва, обмена веществ с окружающей средой. Эти явления приводят к установлению динамических режимов с осцилляционным характером и, как следствие, к образованию концентрационных термических и излучательных структур [2]. Кроме того, диффузионные и термические градиенты могут создавать зависящие от времени структуры, что часто наблюдается в экспериментах [3-8].

Анализ известных в литературе работ показывает, что часто основной причиной возникновения осцилляционных явлений в химических системах с цепным механизмом развития являются массо- и теплообмены реакционной среды с окружающей средой [1-17]. Многие исследователи склонны считать, что реальные химические колебания могут быть вызваны только вследствие влияния внешних факторов на химическую систему. В связи с этим представляет интерес рассмотрение внутренней энергии частиц участников цепных реакций как возможных причин, вызывающих осцилляции в химических системах [9-12], т. к. известно, что внутренняя энергия может играть роли внешнего фактора [15]. Одним из последних теоретических исследований в этом направлении является разработка модели низкотемпературного окисления ацетальдегида, описывающей осцилляции в этой системе как следствие взаимосвязи и взаимовлияния гетерогенно образованного промежуточного продукта реакции, имеющего избыток внутренней энергии, с ведущим цепь радикалом [13]. Эта модель не только объясняет установление в системе непрерывных осцилляций концентрации радикалов, но и происхождение пульсаций как следствие цепного характера развития процесса при изотермических условиях [14]. Модель также объясняет возможность установления разного типа стационарных состояний в системе из-за модификации поверхности реакционного сосуда и изменения скорости релаксации возбужденного ингибитора.

Модель можно распространить и на другие системы, поэтому в данной статье рассматривается общая схема, включающая основные стадии цепного разветвленного процесса, которые присутствуют в большинстве систем и могут привести к самоорганизации.

Схематически эта модель может быть представлена в виде ряда элементарных актов:

**1.**  $R + A \rightarrow R_1$ , **2.**  $R_1 + C \rightarrow R + D$ , **3.** D +стенка $\rightarrow R_2 + R_3$ стенка, **4.**  $R_2 + C \rightarrow R$ 

5.  $R_1 + R_3$ стенка  $\rightarrow$  In, 6. In +  $R_1 \rightarrow R_4$ , 7.  $R_4 \rightarrow$  продукт, 8. In + M  $\rightarrow$  стабилизация

**9**.  $R \rightarrow$  продукт, где A, C, D – устойчивые молекулы, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> – радикалы, In – ингибитор (высококолебательно-возбужденная молекула, или электронно-возбужденный атом), M – частица любого газа, присутствующего в реакторе.

В данной работе исследуется влияние пространственной симметрии и размеров реакторов на динамический режим реакционной системы, когда осцилляции вызываются взаимодействием поверхностных и объемных процессов, приводящих к установлению осцилляционного граничного слоя в системах.

**Математическая формализация.** Влияние осциллирующего граничного (вблизи поверхности реакционного сосуда) слоя реакционной среды на стационарный объемный цепной процесс в общем случае можно свести к решению математической задачи:

$$n_{tt}(r,t) = a^2 n_{rr}(r,t)$$
(1)
(0 < r < r\_0, t > -\infty)

При граничных начальных условиях:

$$n(0,t) = \mu_{1}(t)$$

$$n(r_{0},t) = \mu_{2}(t) ,$$
(2)

где n<sub>tt</sub>(r,t) ( вторая производная от концентрации активного радикала, ведущего цепь; n<sub>rr</sub> ( вторая производная n от радиуса сосуда; r<sub>0</sub> ( граница осциллирующего слоя; μ<sub>1</sub>(t) ( функция, описывающая осцилляции в приповерхностном слое; μ<sub>2</sub>(t) ( функция, описывающая осцилляции в центре реактора; D( коэффициент диффузии радикалов; τ ( характерное время реакции [17]

Граничные условия периодическог дграничного слоя будем задавать в следующем виде:

$$n(r_{0},t) = A \cos \omega t, \qquad (3)$$
  

$$n(0,0) = A, \qquad (n(r_{0},0)) = A.$$

Принимается, что при t=0 концентрации радикалов в центре реактора и вблизи поверхностного слоя равны A, что облегчает математические расчеты, одновременно не искажая картину

полученных качественных результатов.

В случае бесконечной поверхности уравнение (1) переходит в уравнение (1'):

(1') 
$$n_{tt} = \frac{D}{\tau} n_{xx},$$

решение которого, как правило, имеет вид: n (x, t) = X (x) cos ( $\omega$ t), постановка которого в уравнение (1') дает: X''(x) +  $\lambda$ X (x) = 0, где  $\lambda = \omega^2 \tau/D$ .

При условиях X (x<sub>0</sub>) = A, X (0) = А общее решение будет:

(4) 
$$X(x) = K_1 \cos(\sqrt{\lambda} \cdot x) + K_2 \sin(\sqrt{\lambda} \cdot x)$$

Граничные условия дают:

$$K_{1} = A,$$

$$K_{2} = A \frac{1 - \cos(\sqrt{\lambda} \cdot x_{0})}{\sin(\sqrt{\lambda} \cdot x_{0})}.$$
(5)

И поэтому общее решение будет:

$$n(x,t) = A \left( \cos \sqrt{\frac{\tau}{D}} \cdot x \omega + \frac{1 - \cos \sqrt{\frac{\tau}{D}} \cdot x_0 \cdot \omega}{\sin \sqrt{\frac{\tau}{D}} \cdot x_0 \cdot \omega} \cdot \sin \sqrt{\frac{\tau}{D}} \cdot x \cdot \omega \right) \cdot \cos \omega t$$
(6)

На рис. 1 приведена

картина влияния осциллирующего граничного слоя на реакционную среду, в которой протекает стационарная цепная реакция. Расчет проведен по формуле (6) по программе МАТКАД:



Рис. 1. Образование волновых структур в реакционной среде. Частота осцилляций  $\omega = 4,55 c^{-1}$ , время реакции  $\tau = 10^{-2} c$ , D = 0,8  $cm^2/c$ . На оси x – расстояние, y –время (y = t/2 c), z – относительная концентрация радикалов.

**Цилиндрический реактор.** В случае цилиндрически или сферически симметричных реакторов уравнение, описывающее систему, принимает вид:

$$n_{tt}(\mathbf{r},t) = \frac{D}{\tau} n_{rr}(\mathbf{r},t), \qquad (7)$$

Учитывая, что существует радиальная симметрия, и применяя метод разделения переменных, получаем: n (r, t) = T (t) V (r), где T (t) и V (r) – временная и пространственная составляющие n (r, t).

T (t) и V (r) являются решениями уравнений (8, 9):

(8) 
$$T''(t) + \frac{D}{\tau}\lambda T(t) = 0$$
$$\frac{1}{r^{n}} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^{n} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) + \lambda V(r) = 0$$
(9)

При n=1 уравнение (9) описывает случай с цилиндрической симметрией, а при n = 2 ( случай со сферической симметрией.

Для реактора с цилиндрической симметрией первое из этих уравнений дает:

(10) 
$$T(t) = C_1 \cos(\sqrt{\frac{\tau}{D}\lambda} \cdot t) + C_2 \sin(\sqrt{\frac{\tau}{D}\lambda} \cdot t),$$

где

$$\lambda = \omega^2 \frac{D}{\tau}$$

Принимая во внимание граничные условия (3), получаем:

$$\Gamma(t) = A \cdot \cos(\omega t)$$

Второе уравнение после постановки  $\zeta = \sqrt{\lambda} \cdot \mathbf{r}$  принимает вид:

(11) 
$$\frac{1}{\zeta} \cdot \frac{d}{d\zeta} \left( \zeta \frac{d}{d\zeta} V(\frac{\zeta}{\sqrt{\lambda}}) \right) + V(\frac{\zeta}{\sqrt{\lambda}}) = 0,$$

что является уравнением Бесселя нулевого порядка [16], решением которого являются цилиндрические функции нулевого порядка  $K \cdot J_0(\varsigma)$ , откуда V(r) а  $V(\varsigma)$  а  $K \cdot J_0(\varsigma)$ .

При граничных условиях n (r<sub>0</sub>, 0) = A, с учетом нормировки функции T (0) = A для определения коэффициента К получается выражение:

$$K = \frac{1}{J_0(\mathbf{r}_0 \,\omega \sqrt{\frac{D}{\tau}})},$$

вследствие чего получается:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{J_0(\mathbf{r}\sqrt{\lambda})}{J_0(\mathbf{r}_0\sqrt{\lambda})} = \frac{J_0(\mathbf{r}\,\omega\sqrt{\frac{D}{\tau}})}{J_0(\mathbf{r}_0\,\omega\sqrt{\frac{D}{\tau}})}$$
(12)

Отсюда общим решением является:

$$n(\mathbf{r}, t) = A\cos(\omega t) \cdot \frac{J_0(\mathbf{r}\,\omega\sqrt{\frac{D}{\tau}})}{J_0(\mathbf{r}_0\,\omega\sqrt{\frac{D}{\tau}})}$$
(13)

На рис. 2а,б,в приведены результаты зависимости концентрации радикалов от времени и расстояния, полученные при воздействии осциллирующего граничного слоя на объемные процессы в случае цилиндрического сосуда, при разных значениях радиуса реактора, описывающиеся по формуле (13).



Рис. 2. Формирование волновых структур в реакционной среде в случае цилиндрического реактора с осциллирующим граничным слоем в зависимости от радиуса реактора: (a) – r = 5 *см*, (b) – r = 3 *см*, (b) – r = 2 *см*, при частоте осцилляций  $\omega$  = 4,55  $c^{-1}$ , времени реакции  $\tau$  = 10<sup>-2</sup> c, D = 0,8 *см*<sup>2</sup>/c, на оси х – расстояние, у – время (y = t/2 c), z – концентрация радикалов.

Реактор со сферической симметрией. Для реактора, имеющего сферическую симметрию, применением метода разделения переменных с учетом начальных условий (3) для временной составляющей n (r, t), так же, как и для случая с цилиндрической симметрией, получается решение  $T(t)=Acos(\omega t)$ , а для пространственной зависимости используется уравнение (9), когда n=2.

После постановки Y(r)=V(r)(r это уравнение переходит в уравнение Бесселя типа:

$$Y''(\mathbf{r}) + \frac{1}{r}Y'(\mathbf{r}) + \left(\lambda - \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2}{\mathbf{r}^2}\right)Y(\mathbf{r}) = 0$$
(14)

33

Решение этого уравнения имеет вид:

$$Y(\mathbf{r}) = KJ_{\frac{1}{2}}(\sqrt{\lambda} \cdot \mathbf{r}), \tag{15}$$

И, следовательно:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{Y(\mathbf{r})}{\sqrt{\mathbf{r}}} = \frac{\mathbf{K}}{\sqrt{\mathbf{r}}} J_{\frac{1}{2}}(\sqrt{\lambda} \cdot \mathbf{r})$$
(16)

При условиях n (r0, 0) =А и Т (0) =А получается:

$$K = \frac{\sqrt{\mathbf{r}_0}}{J_{\frac{1}{2}}(\sqrt{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0)},\tag{17}$$

$$n(\mathbf{r},t) = A\cos(\omega t) \cdot \frac{\sqrt{\mathbf{r}_0} \cdot J_{\frac{1}{2}}(\omega \sqrt{\frac{D}{\tau}} \cdot \mathbf{r})}{\sqrt{\mathbf{r}} \cdot J_{\frac{1}{2}}(\omega \sqrt{\frac{D}{\tau}} \cdot \mathbf{r}_0)}$$
(18)

На рис. З а,б,в представлены результаты зависимости концентрации радикалов от времени и расстояния при воздействии осциллирующего граничного слоя на объемный процесс для случая сферического реактора при различных значениях радиуса реакционного сосуда, рассчитанных по формуле (18).



Рис. З Формирование волновых структур в среде реакции в случае сферического реактора в зависимости от радиуса реактора: (a)  $-r = 6 \ cm$ , (b)  $-r = 5 \ cm$ , (b)  $-r = 3 \ cm$ , при частоте колебаний 4,55  $c^{-1}$ , время реакции  $10^{-2} \ c$ , D  $= 0.8 \ cm^{2}/c$ . На оси x - расстояние, y - время (y  $= t/2 \ c$ ), z - концентрация радикалов.

**Обсуждение полученных результатов.** Как видно из рис. 1, если вблизи поверхности реактора присутствует осцилляционное явление -самопроизвольная или вынужденная осцилляция концентрации радикалов, то из-за диффузии в объеме устанавливается осцилляционная волновая структура, во многом схожая с теми явлениями, которые наблюдаются при так называемом холоднопламенном окислении углеводородов и других газов, протекающем по цепному или цепному разветвленному механизму [2, 15].

В случае реактора с цилиндрической симметрией при незначительных изменениях концентрации радикалов в приповерхностном слое наблюдаются значительные пульсации в центре реактора (рис. 2).

В случае же реактора со сферической симметрией наблюдается более разнообразная картина (рис. 3): а) при r=5 *см* картина напоминает случай с цилиндрической симметрией, т. е. наблюдаются мощные пульсации в объеме при относительно малых изменениях концентрации радикалов вблизи стенки; б) при r=6 и r=3 *см* картина напоминает случай с бесконечным радиусом, т. е. наблюдаются осцилляции, распределенные равномерно по всей среде. Хотя при r=3 *см* есть особенность, а именно, в центре реактора колебания отсутствуют, в то время как в средних частях реактора амплитуды колебаний значительны. Получается, что в зависимости от симметрии и радиуса реактора при периодических изменениях концентрации радикалов у стенок реактора в средних частях наблюдается повышение интенсивности реакции.

Полученные результаты с учетом сделанных предположений и допущений указывают на мало исследованное до сих пор явление влияния пространственной симметрии реактора на вид динамических режимов, устанавливающихся в реакторах, в которых протекает цепной процесс.

Вариации концентрации радикалов из-за притока или увода радикалов из данной зоны за счет диффузии, возникающей изменением концентрации радикалов в граничном слое в зависимости от радиуса реактора и его пространственной симметрии, по-разному действуют на вид осцилляционных структур в реакционной зоне.

Полученные в данной работе результаты влияния пространственной симметрии реакторов на развитие цепного процесса в объеме при осциллирующем граничном слое реакционной среды можно прокомментировать исходя из различия образованных фронтов диффузионных потоков, связанных с кривизной граничного слоя и свойством цепного процесса, - быстрого достижения нового стационарного значения концентрации радикалов в зависимости от изменений в системе.

Таким образом, типы осцилляционных структур зависят от способа достижения изменений на граничном слое к центру реактора. А именно, в случае сферического реактора диффузионный поток приближается к центру со всех сторон, в то время как в случае цилиндрического реактора из-за радиальной симметрии возмущение возбуждает диффузионный поток только по поперечному сечению реактора.

### ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ՍԻՄԵՏՐԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԾԱՎԱԼՈՒՄ ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԿԱՌՈԻՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՍԱՀՄԱՆԱՑԻՆ ՇԵՐՏԻ ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

### Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՑԱՆ

Դիտարկվում է ռեակտորի տարածական սիմետրիայի ազդեցությունը օրգանական նյութերի օքսիդացման շղթայական պրոցեսի զարգացման վրա, եթե այդ համակարգում սահմանային շերտում առաջանում են կոնցենտրացիոն տատանումներ՝ պայմանավորված ծավալային և մակերևութային պրոցեսների փոխազդեցությամբ։ Մաթեմատիկական դիտարկումները հիմնված են ացետալդեհիդի ցածր ջերմաստիձանային իզոթերմիկ օքսիդացման մոդելի վրա։ Մոդելը ընդունում է, որ միջմակերևութային պրոցեսներում առաջանում են գրգոված ֆորմալդեհիդի մոլեկուլներ, որոնք հանդիսանում են ռեակցիայի արգելակիչներ։ Կարևոր արդյունք է հանդիսանում այն, որ սահմանային շերտում տեղակայված տատանումները բերում են ծավալում կանգուն ալիքների առաջացման։ Յույց է տրված, որ սֆերիկ սիմետրիկ ռեակտորի դեպքում ռեակտորի ծավալում առաջացող տատանումները մեծամասամբ համասեռ են տարածվում։ Իսկ գլանային սիմետրիա ունեցող ռեակտորի դեպքում դիտվում է հակառակ երևույթը, երբ սահմանային շերտի աննշան տատանումները բերում են ռեակտորի կենտրոնում հզոր ցնցումների։

### INFLUENCE OF DIMENSIONAL SYMMETRY OF A REACTOR ON TYPES OF OSCILLATING STRUCTURES IN VOLUME, AT THE OSCILLATION OF BOUNDARY LAYER OF REACTION ZONE

#### G. N. SARGSYAN

Influence of dimensional symmetry of a reaction vessel on development of oscillation chain process of an oxidation of organic compounds for a case when oscillations are called by interaction of the surface and volumetric processes, resulting in to installation of oscillation boundary layer.

The opportunity of formation of concentration oscillations localized in boundary layer, at chain reactions, becomes possible if inhibitor of process the excited molecule is formatted at heterogeneous recombination. Owing to rather small a lifetime in comparison with stable particles, inhibitor does not make penetrate into a depth of reaction zone and their activities are localized at a surface of a reaction vessel.

The surface oscillating layer induces in volume of an oscillation, which look like standing waves.

Three cases of symmetry of reaction vessels are in process explored:

1) Unlimited a surface;

2) Spherically the symmetric reactor;

3) Cylindrical the symmetric reactor;

The solution of a wave equation with oscillating boundaries in view of symmetry of a reactor yields the following results.

In case of the infinite wall of an oscillation in a surface call in volume, standing wolves.

In case of a spherical reactor, it is explored three cases depending on radius of a reactor: r = 6 cm, r = 5 cm and r = 3 cm.

In all three cases, received results testify to rather equilibrium distribution of vibration amplitude in a reactor.

In case of the cylindrical reactor, the problem is considered at three values of radius of a reactor: r = 5 cm, r = 3 cm and r = 2 cm.

In all three cases, sharp propagation of vibration amplitude at centre of a reactor observed at slight quantity of vibration amplitude at a wall.

It testifies that if in volume there are equilibrium chain process in the cylindrical reactor if at a wall will occur perturbation as oscillations of concentration at centre of a reactor ignition can occur.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Trevino N., Williams F.A.* Dynamics of Reactive Systems, Parts: Flames, Progress in Astronauts and Aeronautics, Edited by Kuhl A.L., Bowen J.R, Leyer J.C., Borisov A. Washington, 1988, v. 113, p. 129.
- [2] Lewis A., von Elbe G. Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press Inc., New York and London, 1961, p. 263.
- [3] Gray B.F., Yang C.H. // J. Phys. Chem., 1965, v. 69, Nº8, p. 2747.
- [4] Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1996, т.49, N4, с.107.
- [5] Меграбова И.Н., Вольперт Вит. А. // ДАН СССР, 1989, т. 307, №4, с. 899.
- [6] *Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теоретические основы химической техники, 1989, т, 23, с. 340.
- [7] Вольперт В.А., Соловев Е.С., Давтян С.П. // Химическая физика, 1991, т. 10, с. 1348.
- [8] Davtyan S.P., Tonoyan A.O. // Polymerization Science, 1999, v. 41, Nº2, p. 138.
- [9] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., Мир, 1979, с. 512.
- [10] Барелко В.В., Мержанов Г.М. Новые явления в нестационарном катализе. М., Наука, 1978.
- [11] Yang C.H. // Combustion and Flame, 1974, v. 23, p. 97.
- [12] Yang C.H. // Journal of Chemical Physics, 1969, v 73, p. 3407.
- [13] *Саргсян Г.Н.* // ДНАН Армении, 1995, т. 95, №3, с. 162.
- [14] Sargsyan G.N., Yessayan R.S., Vardanyan I.A. // Applied Catalis A; General, 2000, v 203, p. 285.
- [15] Bamford C.H., Tipper C.F.H. Comprehensive Chemical Kinetics, v. 17, Gas- Phase Combustion, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford New-York, 1977.
- [16] Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М., Наука, 1977.
- [17] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.